

HIGH MOLECULAR ELECTROLYTE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000319531
Publication date: 2000-11-21
Inventor: YAMAMOTO TORU; MURATA TOSHIHIDE
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: C08L101/16; C08J7/00; H01B1/06
- european:
Application number: JP19990134821 19990514
Priority number(s):

Abstract of JP2000319531

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high molecular electrolyte having high molecular skeletons having covalent crosslinks and physical crosslinks and at least a charge carrier and capable of presenting a lithium cell excellent in heat resistance, high rate discharging characteristics and cycle characteristics with little residual stress.

SOLUTION: The objective electrolyte is obtained by constituting the electrolyte with mutually crosslinked high molecular skeletons having at least a high polymer skeleton having covalent bond crosslinks and one having physical crosslinks and a charge carrier, where preferably the high molecular skeletons formed by covalent bonds are mutually physically crosslinked, or a mixture of high molecular skeletons preferably formed of covalent crosslinks (preferably, the high molecular skeleton has at least one species of a vinyl group, an epoxy group, an ether group, an amino group and a urethane group in the main chain) and physical crosslinks (preferably the high molecular skeleton is an acrylonitrile homopolymer, an acrylonitrile-vinyl acetate copolymer or the like).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

Applicant: Kunio Maruyama, et al
U.S. Serial No.: Not Yet Known
Filed: April 14, 2004
TITLE: POLYMER GEL ELECTROLYTE
COMPOSITION AND METHOD...
Exhibit 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319531

(P2000-319531A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	3 0 4	C 0 8 J 7/00	4 J 0 0 2
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 G 3 0 1
// H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-134821

(22) 出願日 平成11年5月14日 (1999. 5. 14)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山本 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 村田 年秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 電池に耐熱性、高率放電特性およびサイクル特性をバランスよく付与するゲル電解質を得ること。

【解決手段】 熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の混合物からなり、熱硬化性樹脂高分子が架橋し、熱可塑性樹脂高分子同士、および前記熱可塑性樹脂高分子と前記熱硬化性樹脂高分子とが絡み合っている高分子電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共有結合架橋と物理架橋とを有する高分子骨格と、電荷担体とを少なくとも有することを特徴とする高分子電解質。

【請求項2】 共有結合架橋により形成された高分子骨格が、互いに物理架橋してなることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

【請求項3】 共有結合架橋により形成された高分子骨格と、物理架橋により形成された高分子骨格との混合物であることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

【請求項4】 共有結合架橋により形成される高分子骨格が、主鎖にビニル基、エポキシ基、エーテル基、アミド基およびウレタン基よりなる群から選択される少なくとも1種を有する請求項1～3のいずれかに記載の高分子電解質。

【請求項5】 物理架橋を形成する高分子骨格が、アクリロニトリルホモポリマー、アクリロニトリルー酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸共重合体、アクリロニトリルーメタクリル酸共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエーテルおよびエチレンオキサイド共重合体よりなる群から選択される少なくとも1種からなる請求項1または2記載の高分子電解質。

【請求項6】 (a) 共有結合架橋を形成する高分子骨格を構成するモノマーおよび／もしくはプレポリマー、架橋剤ならびに重合開始剤に、物理架橋を形成する高分子骨格を構成するポリマー、極性溶媒および電解質塩を添加、混合する工程、および (b) 得られる混合物を加熱および冷却することによって、架橋を有する熱硬化性樹脂を形成し、かつ同時に熱可塑性樹脂高分子同士、および前記熱可塑性樹脂高分子と熱硬化性樹脂高分子との絡み合いを形成する工程を含む熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の混合物からなる高分子電解質の製造方法。

【請求項7】 前記工程 (b) において、前記混合物に紫外線を照射することによって共有結合架橋を有する高分子骨格を形成した後、加熱、冷却することによって物理架橋を有する高分子骨格を形成する請求項5記載の高分子電解質の製造方法。

【請求項8】 前記工程 (b) において、物理架橋を有する高分子骨格を形成した後、紫外線照射または加熱によって物理架橋を有する高分子骨格を形成する請求項5記載の高分子電解質の製造方法。

【請求項9】 前記混合物を2枚の平行板間に配置して前記工程 (b) を行う請求項5～7のいずれかに記載の高分子電解質の製造方法。

【請求項10】 前記混合物を正極板および負極板に塗布または含浸して前記工程 (b) を行い、ついで正極板および負極板を張り合わせる請求項5～7のいずれかに記載の高分子電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池の高分子電解質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポータブル機器やコードレス機器の進歩発展に伴い、その電源である電池の長時間駆動を実現させるために、より一層の高エネルギー密度が要求されている。この要求に対して、負極に炭素材料、正極にコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン二次電池や、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が多く使用されている。特に、携帯電話やノート型パソコンに用いる電池には、さらなる軽量化および薄型化が強く要求され、高分子ゲル電解質を用いたポリマー電池が注目を集めている。このポリマー電池における電解質として高分子ゲルのような高分子電解質を用いると、液漏れの心配がなく、金属缶の代わりにアルミニウムをラミネートした樹脂フィルムなどを使用することができる。したがって、従来の金属缶を用いないため軽量化、薄型化が可能となる。また、充電時にリチウムのデンドライトの生成が起こりにくく、信頼性の面でも優れている。一方、電極活物質と電解質との界面抵抗が従来のリチウムイオン二次電池に比べて少し高いため、高率放電特性、特に低温における高率放電特性が問題となる。

【0003】 前述の、高分子高分子電解質としては、例えば直鎖状のフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体を、リチウム塩を溶解したエチレンカーボネートやジメチルカーボネートなどの極性溶媒で膨潤させたものが用いられている（例えば米国特許第5, 296, 318号または第5, 456, 000号）。この高分子高分子電解質においては、高分子同士が物理的に絡み合っている。

【0004】 しかし、前記分子同士の絡み合い（物理架橋）は、ファンデアワールスカイオン結合によるものであるため、結合強度が低く、耐熱性において問題がある。さらに、可塑剤の抽出やエージングといった工程が必要であるという問題もある。一方、このような問題を解決するために、分子間を物理的な絡み合いでなく、化学的な共有結合をもって架橋する化学架橋ゲルが検討されている（例えば、特開平5-288213号および特開平5-67476号各公報）。しかし、このような共有結合架橋を有する化学ゲルは、分子同士が絡み合った物理架橋ゲルに比して耐熱性が高く、エージング工程も不要といった利点を有する反面、機械的強度が低く脆いという問題があり、また保液量が少なく、高率特性に劣るという欠点を有している。

【0005】 また、共有結合架橋を有する化学ゲルの製造方法としては、ジアクリル酸エステルなどの3次元架橋が可能な高分子を構成する組成（プレポリマー、モノマーおよび重合開始剤）および、リチウム塩を加え極性溶媒溶液中に分散させた後、光もしくは放射線の照射、

または加熱などにより重合反応を開始させ、共有結合架橋を形成する方法が提案されている（例えば、特開平 3-207752 号公報）。この製造方法では、粘度の低い低分子溶液で扱えるため作業性に優れるが、得られる高分子ゲルの機械的強度が低いため、電極間での短絡を生じやすい。また、硬化時に収縮を生じ、残留応力によってサイクル特性が低下するという問題も有している。そこで、近年、共有結合架橋の内に直鎖状の熱可塑性樹脂を混合した系が考え出され、両者の欠点を補う試みもなされている（例えば、特開平 8-225626 号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、単なる複合系では保液性および機械的強度にやや劣り、製造時の短絡、さらにはサイクル特性や高率放電特性の点で問題が残っている。以上のような事実を鑑み、本発明の目的は、保液性および機械的強度が高く、かつ電池に適用した場合に優れた高率放電特性およびサイクル特性を発揮しうる高分子電解質を得ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、共有結合架橋と物理架橋とを有する高分子骨格と、電荷担体とを少なくとも有することを特徴とする高分子電解質に関する。このとき、共有結合架橋により形成された高分子骨格が、互いに物理架橋してなるのが好ましい。また、共有結合架橋により形成された高分子骨格と、物理架橋により形成された高分子骨格との混合物であるのが好ましい。前記共有結合架橋により形成される高分子骨格は、主鎖にビニル基、エポキシ基、エーテル基、アミド基およびウレタン基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を有するのが好ましい。前記物理架橋を形成する高分子骨格は、アクリロニトリルホモポリマー、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエーテルおよびエチレンオキシド共重合体よりなる群から選択される少なくとも 1 種からなるのが好ましい。

【0008】さらに、本発明は、(a) 共有結合架橋を形成する高分子骨格を構成するモノマーおよび/もしくはプレポリマー、架橋剤ならびに重合開始剤に、物理架橋を形成する高分子骨格を構成するポリマー、極性溶媒および電解質塩を添加、混合する工程、および (b) 得られる混合物を加熱および冷却することによって、架橋を有する熱硬化性樹脂を形成し、かつ同時に熱可塑性樹脂高分子同士、および前記熱可塑性樹脂高分子と熱硬化性樹脂高分子との絡み合いを形成する工程を含む熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の混合物からなる高分子電解質の製造方法にも関する。

【0009】前記工程 (b) においては、前記混合物に

紫外線を照射することによって共有結合架橋を有する高分子骨格を形成した後、加熱、冷却することによって物理架橋を有する高分子骨格を形成するのが好ましい。前記工程 (b) においては、物理架橋を有する高分子骨格を形成した後、紫外線照射または加熱によって物理架橋を有する高分子骨格を形成するのが好ましい。この場合、前記混合物を 2 枚の平行板間に配置して前記工程 (b) を行ってもよい。また、前記混合物を正極板および負極板に塗布または含浸して前記工程 (b) を行い、ついで正極板および負極板を張り合わせるのが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の混合物からなり、熱硬化性樹脂高分子が共有結合架橋し、その間をぬって熱可塑性樹脂同士が絡み合っている物理架橋を形成することにより、共有結合架橋を有する高分子単独からなる高分子電解質、および分子間の絡み合い（物理架橋）を有する高分子単独からなる高分子電解質の欠点を補うことができることを見出した。

【0011】本発明の高分子電解質を構成する分子内共有結合架橋を有する熱硬化性樹脂としては、一般的な熱硬化性樹脂であれば特に制限はない。このような熱硬化性樹脂としては、主鎖にアクリロニトリル基、アクリレート基、メタクリレート基、エポキシ基、エーテル基、アミド基およびウレタン基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の結合基を有するものが挙げられる。すなわち、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテル樹脂、ケイ素樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。なかでも、イオン伝導度が高く、保液性の高さという点から、エーテル基を有するポリエチレンオキサイド樹脂であるのが好ましい。

【0012】一方、分子間で絡み合う高分子としては、一般的な熱可塑性樹脂であれば特に制限はないが、イオン伝導度および保液性の高さ、さらには難燃性という点から、アクリロニトリルホモポリマー、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエーテルおよびエチレンオキシド共重合体よりなる群から選択される少なくとも 1 種であるのが好ましい。なかでも、イオン伝導度および難燃性という点から、アクリロニトリル系ポリマーであるのが好ましい。

【0013】また、本発明の高分子電解質は、前述の熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の混合物からなるが、非収縮性、保液性および機械的強度という点から、前記混合物の 10～80 重量%が熱硬化性樹脂であるのが好ま

しい。さらには、40～70重量%が熱硬化性樹脂であるのが好ましい。

【0014】このようにして得られたゲル電解質を、コーン・プレート型粘弾性測定装置を用いて各周波数における複素弾性率($E'(\omega)$)を測定し、 $\log \omega$ に対する弾性率の実数部($\log E'(\omega)$)をプロットしたところ、ゴム状領域において2段のプラトーが認められた。そのプラトーの高さから1つ目のプラトーは熱可塑性樹脂の物理架橋によるもの、2つ目のプラトーは熱硬化性樹脂の共有結合架橋によるものと考えられる。

【0015】つぎに、本発明は、(a)共有結合架橋を形成する高分子骨格を構成するモノマーおよび/もしくはプレポリマー、架橋剤ならびに重合開始剤に、物理架橋を形成する高分子骨格を構成するポリマー、極性溶媒および電解質塩を添加、混合する工程、および(b)得られる混合物を好ましくは90℃以上で加熱および0℃以下で冷却することによって、架橋を有する熱硬化性樹脂を形成し、かつ同時に熱可塑性樹脂高分子同士、および前記熱可塑性樹脂高分子と熱硬化性樹脂高分子との絡み合いを形成する工程を含む熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の混合物からなる高分子電解質の製造方法にも関する。

【0016】まず、工程(a)においては、熱硬化性樹脂を構成するモノマーおよび/もしくはプレポリマー、架橋剤ならびに重合開始剤に、熱可塑性樹脂、極性溶媒および電解質塩を添加、混合する。熱硬化性樹脂を構成するモノマーおよびプレポリマーとしては、所望する高分子電解質を構成する熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。

【0017】熱硬化性樹脂としてポリアクリロニトリルを用いる場合は、例えばアクリロニトリルプレポリマー(繰り返し単位20～50程度)などを用いればよい。熱硬化性樹脂としてポリエーテルを用いる場合は、例えばエチレンオキサイドやプロピレンオキサライドのプレポリマーなどを用いればよい。熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合は、例えばエピクロロヒドリンとビスフェノールAなどを用いればよい。

【0018】また、架橋剤としても、所望する高分子電解質を構成する熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよいが、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどがあげられる。重合開始剤としては、加熱によって架橋を有する熱硬化性樹脂を得る場合は、例えば過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。また、紫外線照射によって架橋を有する熱硬化性樹脂を得る場合は、例えばベンジルジメチルケタールなどが挙げられる。

【0019】つぎに、熱可塑性樹脂としては、前述の熱可塑性樹脂を用いればよく、極性溶媒としては、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジメチ

ルホルムアミド(DMF)、N-メチルホルムアミド(NMF)などが挙げられる。分子量は30万(Nw)以上が好ましい。また、電解質塩としては、イオン伝導性に優れている LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのLi塩などが挙げられる。これらの成分の添加、混合は、常法により行えばよい。

【0020】つぎに、前記工程(b)においては、工程(a)において得られる混合物に紫外線を照射することによって架橋を有する熱硬化性樹脂高分子を形成した後、加熱、冷却することによって熱可塑性樹脂高分子同士の物理的な絡み合いを形成する。このとき、前記工程(b)において、加熱、冷却することによって熱可塑性樹脂同士の絡み合いを形成した後、紫外線照射によって架橋を有する熱硬化性樹脂高分子を形成する方法も有効である。すなわち、前記混合物を加熱、冷却することによって共有結合架橋と物理架橋を同時に形成してもよく、また、物理架橋の前後で紫外線照射によって共有結合架橋を形成してもよい。

【0021】さらに、前記混合物をポリオレフィンやポリエチレンテレフタレートなどの離型性に優れたフィルム上に塗布して前記工程(b)を行ってもよく、前記混合物を正極板および負極板に塗布または含浸して前記工程(b)を行い、ついで正極板および負極板を張り合わせてもよい。

【0022】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

《実施例1》

(1) 高分子電解質の作製

両端にアクリルロイル基を有し、中央に脂環型樹脂(主鎖を構成するアルキル基の炭素数は約50)を有するオリゴマーエポキシアクリレート50重量部に、架橋剤としてペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)8重量部、および重合開始剤として過酸化ベンゾイル2重量部を添加し、充分に混合して、熱硬化樹脂の前駆体を作製した。この前駆体に、熱可塑性樹脂として分子量30万のアクリロニトリル-メタクリル酸(AN-MA)共重合体(共重合モル比97:3)15重量部、極性溶媒としてエチレンカーボネート(EC)100重量部、プロピレンカーボネート(PC)50重量部、および電解質塩として LiBF_4 を20重量部添加し、充分に混合した後、50℃において真空脱泡した。このようにして調製したゾル状溶液を乾燥雰囲気下で厚さ30 μm の2枚のステンレス鋼板間に配し、120℃で60分間加熱し、前記前駆体を熱重合をさせるとともにAN-MA共重合体を融解させた。ついで、-20℃の雰囲気中に1日間放置して、分子間の絡み合いを形成させた。

このようにして本発明の高分子電解質(14mm×24

mm) を作製した。

【0023】(2) 電池の作製

つぎに、正極活物質としての LiCoO_2 、導電材としての黒鉛粉末、および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、希釈剤としてのジメチルホルムアミド(DMF)を、重量比100:5:7:80の割合で混合し、アルミニウム箔集電体の両面に塗布し、プレス、熱処理して、正極(10mm×20mm)を作製した。一方、負極活物質の高結晶性炭素、結着剤のPTFEおよび希釈剤としてのDMFを重量比100:4:80の割合でよく混合し、銅箔上に塗布し、乾燥熱ロールプレスし、負極(12mm×22mm)を作製した。上記の正極にAlのリード線、負極に銅のリード線をそれぞれ接続した後、EC、PCおよび LiBF_4 とを重量比10:5:2の割合で混合して調製した電解液を正負極に真空含浸させた。つぎに、1枚の正極の両側に上記のゲルおよび負極を各々張り合わせ、アルミニウムをラミネートした樹脂フィルム製袋内に挿入し、真空シールして密閉し、容量が正極で規制された電池を作製した。

〔評価〕さらにこの電池の両面をアクリル樹脂板で軽く押さえた状態で充放電試験を行った。なお、これらの作業はいずれもドライルームの中で行った。0.2C、4.2Vの定電流、定電圧で8時間充電し、0.2Cで、3.0Vカットの条件で放電した。100サイクル後の容量維持率は92%であり、85℃で3日間放置後の電池の外観変化も全く観察されなかった。通常の熱可塑性樹脂からなる分子間の絡み合いのみを有するゲルでは、溶解を起こした。また、放電電流を1Cにした充放電試験(充電電流は1/5C)の場合、容量は放電電流0.2Cのときの93%と優れたレート特性を示した。なお、結果は合わせて表1に示す。

【0024】《実施例2》

(1) 高分子電解質の作製

両端にアクリル酸基を有し、中央にエチレンオキシサイド基が直鎖状に約100個並んだオリゴマー20重量部に、架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)8重量部、および重合開始剤としてベンジルジメチルケタール2重量部を添加し、充分に混合して、熱硬化性樹脂の前駆体を作製した。この前駆体に、分子量50万のアクリロニトリル-酢酸ビニル(AN-VAc)共重合体(共重合モル比95:5)50重量部、極性溶媒のエチレンカーボネート(EC)140重量部、プロピレンカーボネート(PC)60重量部、および電解質塩として LiPF_6 を30重量部添加し、充分に混合した後、50℃で真空脱泡した。こうして調製したゾル状溶液を乾燥雰囲気下でポリエチレンテレフタレート製フィルム(厚さ約30μm)上に塗布した後、Arガス中で紫外線を照射し、まず共有結合架橋を形成した。つぎに、このフィルムを90℃に加熱し、A

N-VAc共重合体が融解してから30分間保持し、その後-20℃の雰囲気下で1日間放置して分子間の絡み合い(物理架橋)を形成させた。こうして、本発明の高分子電解質(14mm×24mm)を作製した。

【0025】(2) 電池の作製

つぎに、実施例1と同様の電解液(EC/PC/ $\text{LiPF}_6=4/2/1$)を含浸した1枚の正極と2枚の負極との間に上記の高分子電解質を転写し、挟み込んでセルを作製し、アルミニウムをラミネートした樹脂フィルム

の袋内に挿入し、真空シールして密閉し、電池を作製した。

〔評価〕この電池の充放電特性を実施例1と同様にして測定した。100サイクル後の容量維持率は95%であり、85℃で3日間放置後の電池の外観変化も全く観察されなかった。また、1C放電においても0.2C放電時の容量の94%を有し、優れたレート特性を示した。一方、通常の高分子間の絡み合い(物理架橋)のみを有する高分子電解質では、ゲルが溶解し、電池が変形して短絡を起こした。なお、結果は合わせて表1に示す。

【0026】《実施例3》実施例2と同様のオリゴマーとして両端にアクリル酸基を有し、中央にエチレンオキシサイド基が直鎖状に約100個並んだもの7重量部に、架橋剤としてTMPTA2重量部、および重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを1重量部添加し、充分に混合して、熱硬化性樹脂の前駆体を作製した。つぎに、分子量50万のAN-VAc共重合体(共重合モル比93:7)90重量部に、極性溶媒としてEC140重量部およびジメチルカーボネート(DMC)80重量部、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を30重量部

加え、これらを前記前駆体と充分に混合した後、50℃で真空脱泡した。こうして調製したゾル状溶液を乾燥雰囲気下でポリプロピレン製フィルム上に塗布した後、先に130℃に加熱して、AN-VAc共重合体を融解し、約5分間保持した後、0℃の雰囲気下で1日間冷却して、分子間に絡み合い(物理架橋)を有するゲル部分を作製した。つぎに、Arガス雰囲気下で上方から紫外線を照射して共有結合架橋を形成し、本発明の高分子電解質(膜厚30μm)を作製した。この高分子電解質を用いて、実施例2と同様にして電池を作製した。

〔評価〕前記電池の充放電特性を測定した。100サイクル後の容量維持率は91%であり、85℃で3日間放置後の電池の外観変化も全く観察されなかった。また、1C放電時の容量は、0.2C放電時の容量の94%を有し、優れたレート特性を示した。なお、結果は、合わせて表1に示す。

【0027】《実施例4》実施例1で調製した高分子電解質を作製するためのゾル状溶液に、実施例1と同様の正極および負極を浸漬し、真空下で電極内にゲル形成材を含浸させた。つぎに、電極を取り出し、120℃まで温度を上げ60分間保持した。その後、-20℃の雰囲気

気に1昼夜保持することで電極内部（特に表面付近）に、共有結合架橋と分子間の絡み合い（物理架橋）の両者が混在した高分子電解質を作製した。この際、電極表面には膜厚15 μ m程度のゲルの薄膜層が形成されていた。このようにして作製した正極1枚と負極2枚を張り合わせることで電極間に電解質（膜厚30 μ m）を有する電池を構成した。

【評価】この電池の充放電特性を実施例1と同様にして測定した。100サイクル後の容量維持率は94%であり、85℃で3日間放置後の電池の外観変化も全く観察されなかった。また、1C放電時の容量は、0.2C放電時の容量の90%を有し、優れたレート特性を示した。なお、結果を合わせて表1に示す。

【0028】《実施例5》実施例2で調製した高分子電解質を作製するためのゾル状溶液を、実施例1と同様の正極および負極の表面に塗布した。つぎに、電極の前記塗布面に紫外線を照射した後、電極を140℃まで一旦5分間温度を上げ、ついで、-20℃の雰囲気中に1昼夜保持することにより、電極表面付近に共有結合架橋と物理架橋の両者が混在した高分子電解質を作製した。この際、電極表面には膜厚15 μ m程度のゲルの薄膜層が形成されていた。なお、負極は一方面に、また正極は両面に高分子電解質層を形成した。このようにして高分子電解質層を形成した正極1枚と負極2枚を張り合わせて電極間に電解質を有する電池を構成した。

【評価】この電池の充放電特性を実施例1と同様にして測定した。100サイクル後の容量維持率は93%であり、85℃で3日間放置後の電池の外観変化も全く観察されなかった。また、1C放電時の容量は、0.2C放電時の容量の91%を有し、優れたレート特性を示した。結果を合わせて表1に示す。

【0029】《実施例6》実施例2で調製した高分子電解質を作製するためのゾル状溶液を、実施例1と同様の正極および負極の表面に塗布した。つぎに、電極を140℃まで一旦温度を上げて5分間保持し、ついで、-20℃の雰囲気中に1昼夜保持し物理架橋を形成した。その後、電極の前記塗布面にArガス雰囲気下で紫外線を照射して共有結合架橋を形成した。こうして、電極表面付近において分子間に絡み合いを有する熱可塑性樹脂と分

子内に架橋を有する熱硬化性樹脂の両者が混在した高分子電解質層を作製した。この際、電極表面には膜厚15 μ m程度のゲルの薄膜層が形成された。なお、負極は一方面に、また正極は両面に高分子電解質層を形成した。このようにして作製した正極1枚と負極2枚を張り合わせて電極間に高分子電解質を有する電池を構成した。

【評価】この電池の充放電特性を実施例1と同様にして測定した。100サイクル後の容量維持率は91%であり、85℃で3日間放置後の電池の外観変化も全く観察されなかった。また、1C放電時の容量は、0.2C放電時の容量の91%を有し、優れたレート特性を示した。結果を合わせて表1に示す。

【0030】《実施例7～13》高分子電解質を構成する成分を表1に示すものに変えた他は実施例1と同様の製造方法によって電池を作製し、特性を評価した。ゲルを構成する極性溶媒および電解質塩は同一組成のもの（ECを120重量部、PCを60重量部、およびLiCF₃SO₃を20重量部）を用いた。いずれの材料を用いた電池も耐熱性、サイクル特性、および高率放電特性に優れることがわかった。

【0031】《比較例1》AN-MA共重合体の物理架橋のみが形成される高分子電解質を用いた他は実施例3と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果、サイクル性およびレート特性は優れていたが、耐熱性の点で不都合があった。すなわち、85℃で3日間保持したところ短絡を起こした。

【0032】《比較例2》分子内に共有結合架橋を有する熱硬化性樹脂のみからなる高分子電解質を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、電池特性を評価した。その結果、耐熱性の点では優れていたが、サイクル特性およびレート特性の点で実施例のものに比べて劣っていた。また、電池作製時におけるクラック発生が多く、不良率が高くなるという問題もあった。また、熱硬化樹脂と熱可塑性樹脂を混合させ、共有結合架橋のみを有するゲルにおいては、耐熱性と機械的強度の面では改善されるが、電解液保持率が低く、イオン伝導度が低くなるという欠点を有している。

【0033】

【表1】

	ゲル電解質の組成		評価結果		
	熱硬化性樹脂の組成 (重量部)	熱可塑性樹脂の組成 (重量部)	耐熱性	高率放電特性	容量維持率 (%)
実施例	1 脂環式エポキシアクリレート/50、PETA/8、過酸化ベンゾイル/2	AN-MA共重合体/15	変形なし ショートなし	93	92
	2 エチレンオキシド・アクリレート/20、TMPTA/8、ベンジルジメチルケタール/2	AN-VAc共重合体/50	変形なし ショートなし	94	95
	3 エチレンオキシド・アクリレート/7、TMPTA/2、ベンジルジメチルケタール/1	AN-VAc共重合体/90	変形なし ショートなし	94	91
	4 脂環式エポキシアクリレート/50、PETA/8、過酸化ベンゾイル/2	AN-MA共重合体/15	変形なし ショートなし	90	94
	5 エチレンオキシド・アクリレート/20、TMPTA/8、ベンジルジメチルケタール/2	AN-VAc共重合体/50	変形なし ショートなし	91	93
	6 エチレンオキシド・アクリレート/20、TMPTA/8、ベンジルジメチルケタール/2	AN-VAc共重合体/50	変形なし ショートなし	91	91
	7 アクリロニトリル/20、PETA/5、過酸化ベンゾイル/2	AN-アクリル酸共重合体/60	変形なし ショートなし	92	92
	8 アクリレート/30、PETA/4、過酸化ベンゾイル/2	PANホモポリマー/80	変形なし ショートなし	92	91
	9 メタクリレート/40、PETA/4、過酸化ベンゾイル/2	PVDF-HFP共重合体/50	変形なし ショートなし	91	92
比較例	1 ビスフェノールA型エポキシ/40、PETA/5、過酸化ベンゾイル/2	PVDF/60	変形なし ショートなし	90	93
	1 エチレンオキシド/50、PETA/5、過酸化ベンゾイル/3	エチレンオキシド・アクリルアミド共重合体/70	変形なし ショートなし	94	90
	1 ヘキサメチレンアンモニウムアジベート/30、2 PETA/5、過酸化ベンゾイル/2	ポリエチレンオキシド/80	変形なし ショートなし	93	91
	1 トリレンジイソシアネート/30、ポリエステル/50、ヒドロキシアクリレート/20、過酸化ブチル/2	PVDF-HFP共重合体/50	変形なし ショートなし	92	90
比較例	1 -	AN-VAc共重合体/100	変形あり ショートあり	91	94
	2 脂環式エポキシアクリレート/65、PETA/8、過酸化ベンゾイル/2	-	変形なし ショートなし	89	82

【0034】 以上のように共有結合架橋と分子間の絡み合いからなる物理架橋を有する熱可塑性樹脂の両者が混在するゲルを用いることで耐熱性、サイクル特性、高率放電特性に優れた電池となることがわかった。この際、前述のように、熱硬化性樹脂の重量比率が全高分子量に対して10～80重量%であることが望ましい。極性溶媒としてはジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルホルムアミド (NMF)、ジプロピレンカーボネート (DPC) なども、さらに電解質塩としてLiClO₄、LiAsF₆も有効であった。また、本発明の高分子電解質において、熱可塑性樹脂が

ら構成されるゲル部分は、高温で絡み合い点が解けて熔融状態となり、熱硬化性樹脂から構成されるゲル部分で耐熱性が保持されているものと考えられる。

【0035】

【発明の効果】 本発明によれば、共有結合架橋と物理架橋を有する熱可塑性樹脂の両者が混在した高分子電解質とすることにより、耐熱性および高率放電特性に優れ、機械強度も高く、さらに残留応力が少なくサイクル特性にも優れたリチウム電池が得られる。すなわち、本発明の高分子電解質は、耐熱性、高率放電特性およびサイクル特性をバランスよく満足するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F073 AA05 BA15 BA17 BA18 BA27
BA48 BB01 CA45 GA01
4J002 BD14X BD16X BF02X BG01X
BG10X CC03W CC16W CC18W
CD00W CF21W CF28W CH00W
CH02X CK02W CP00W DD038
DE198 DH008 DK008 EH046
EK047 EV178 FD118 FD146
FD157
5G301 CA30 CD01 CE01
5H029 AJ02 AJ05 AJ11 AJ15 AK03
AL06 AM04 AM07 AM16 CJ02
CJ08 EJ04 EJ14